

УДК 541.183/49+502.55(204)

ВЛИЯНИЕ АМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТОВ НА СОРБЦИЮ КАТИОНОВ МЕДИ(II) (ГИДРО)ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И МАРГАНЦА

© 2016 г. Т. Н. Кропачева, А. С. Антонова, В. И. Корнев

*Удмуртский государственный университет, 426000, Ижевск, ул. Университетская, д. 1**e-mail: krop@uni.udm.ru*

Поступила в редакцию 27.02.2015 г.

Исследовано влияние комплексонов ряда (поли)аминополикарбоновых кислот (ДТПА, ЭДТА, НТА, ИДА) на сорбцию катионов Cu^{2+} , кристаллическими и аморфными (гидр)оксидами Fe(III) , Al(III) и Mn(IV) , которые являются распространенными минеральными компонентами почв. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения процессов комплексообразования в объеме раствора и на поверхности сорбента. Показано, что характер воздействия комплексонов на сорбированный металл (мобилизация/иммобилизация) определяется: 1) устойчивостью, строением и сорбционной способностью образующихся в растворе комплексонатов; 2) кислотностью среды; 3) природой сорбента. Установлено, что десорбирующий эффект на катионы Cu^{2+} изменяется в ряду комплексонов следующим образом: ЭДТА > ДТПА > НТА > ИДА. Наиболее сильное десорбирующее воздействие оказывают высокодентатные комплексоны (ЭДТА, ДТПА) на катионы Cu^{2+} , связанные с кристаллическими (гидр)оксидами Fe , Al и Mn . Низкая дентатность комплексонов (ИДА, НТА) и связывание Cu^{2+} с аморфными сорбентами приводят к ослаблению десорбции. Мобилизации металла под действием комплексонов способствует уменьшение кислотности среды, а наблюдаемой в ряде систем иммобилизации – ее увеличение. Рост подвижности тяжелых металлов, связанных с почвенными (гидр)оксидами Fe , Al и Mn , под действием попадающих в поверхностные и грунтовые воды комплексонов, является фактором экологической опасности.

Ключевые слова: почва, тяжелые металлы, мобилизация/иммобилизация, сорбция/десорбция, комплексоны, ЭДТА, ДТПА, НТА, ИДА.

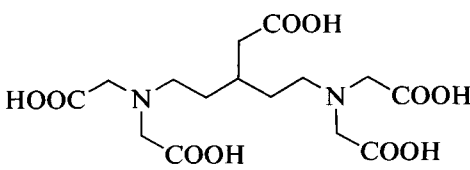
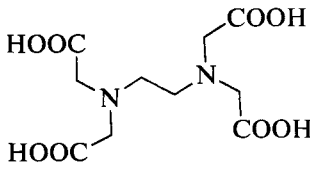
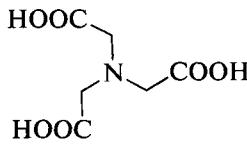
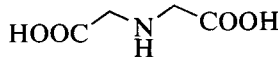
DOI: 10.7868/S0032180X16070066

ВВЕДЕНИЕ

Миграционная подвижность тяжелых металлов (Hg , Pb , Cu , Zn , Cd , Ni , Co , Sn , Cr , Bi и др.) в почвенных системах контролируется целым рядом физико-химических факторов, включая сорбционные процессы с участием различных органоминеральных фаз-носителей. На распределение тяжелых металлов (ТМ) в гетерогенной системе раствор–твердая фаза почвы оказывает влияние кислотность, окислительно-восстановительный потенциал и ионная сила почвенного раствора, а также наличие в нем неорганических и органических лигандов. Было установлено, что в почвенных системах в зависимости от природы и концентрации присутствующих лигандов, процесс комплексообразования в растворе может приводить как к увеличению степени сорбции катионов металлов (иммобилизации), так и к ее уменьшению (ремобилизации) [7, 11, 14, 17, 24]. Ремобилизация ТМ, приводящая к загрязнению почвенно-грунтовых и поверхностных вод, является фактором экологического риска. В частности, в последние десятилетия большую озабоченность вызывает попадание в окружающую

среду (вместе с промышленными, бытовыми, сельскохозяйственными стоками) синтетических хелатирующих агентов – комплексонов, наиболее распространенные из которых относятся к ряду (поли)аминополикарбоновых кислот – диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), нитрилтриуксусная кислота (НТА), иминодиуксусная кислота (ИДА) (табл. 1). При суммарном мировом объеме производства около 200 тыс. т/год, эти комплексоны практически не удаляются в ходе традиционных методов очистки сточных вод, а многие из них (ЭДТА, ДТПА) не подвергаются биоразложению в окружающей среде. Все это приводит к тому, что концентрация ЭДТА в поверхностных водах (2–1000 мкг/дм³) превышает содержание многих других органических загрязнителей антропогенного происхождения [22, 24]. В связи с этим во многих странах принимаются ограничительные меры на использование ЭДТА и ее аналогов и ведется замена их на экологически безопасные биоразлагаемые комплексоны. Проводимые лабораторные и полевые исследования подтверждают

Таблица 1. Константы устойчивости (полные) комплексонатов меди(II)

Комплексон (H_nL)/ дентатность	$\lg \beta$ (25°C, $I = 0.1$) [34, 35]	
Диэтиленetriаминпентауксусная кислота/8 (ДТПА, ДТРА, H_5Dtpa) 	CuL^{3-}	21.2
	$CuHL^{2-}$	26.0
	CuH_2L^{-}	28.9
	CuH_3L	32.7
	Cu_2L^{-}	27.9
Этилендиаминтетрауксусная кислота/6 (ЭДТА, EDTA, H_4Edta) 	CuL^{2-}	18.8
	$CuHL^{-}$	21.9
	CuH_2L^{-}	23.9
	$Cu(OH)L^{3-}$	21.1
	Cu_2L	20.1
Нитрилтриуксусная кислота/4 (НТА, NTA, H_3Nta) 	CuL^{-}	12.7
	$CuHL$	14.3
	CuL_2^{4-}	17.4
Иминодиуксусная кислота/3 (ИДА, IDA, H_2Ida) 	CuL	10.6
	$CuHL^{+}$	12.9
	CuL_2^{2-}	16.3

сильное ремобилизирующее воздействие ЭДТА на ТМ, находящиеся в почве, что служит основой для применения этого комплексона для ремедиации загрязненных почв путем химической экстракции или фитоэкстракции [5, 7, 23]. Однако ввиду поликомпонентности и полифункциональности твердой фазы почвы, приводящей к многообразным формам существования ТМ [9, 10, 14, 15, 24, 29], необходима экспериментальная и теоретическая оценка ремобилизирующего действия ЭДТА (и других комплексонов) в более простых модельных системах с участием отдельных фаз-носителей, имитирующих почвенные. Так, большой интерес в качестве модельных сорбентов ТМ вызывают оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды Fe(II, III), Al(III) и Mn(III, IV), присутствующие в почвах в различных формах — кристаллических (гетит (α -FeOOH), гематит (α -Fe₂O₃), магнетит (Fe₃O₄), маггемит (γ -Fe₂O₃), гиббсит (α -Al(OH)₃), γ -бемит (AlOOH), пиролюзит (β -MnO₂), манганит (γ -MnOOH) и др.), плохоокристаллизованных (ферригидрит (Fe₂O₃ · 2FeOOH · 2.5H₂O), фероксигит (δ -FeOOH), бернессит ((Ca, Mg, Ni, K)(Mn⁴⁺, Mn²⁺)(O, OH)₂),

вернадит (δ -MnO₂) и др.) и аморфных [1–4, 10, 16, 19, 29, 30, 33]. Несмотря на свою термодинамическую неустойчивость, аморфные формы гидроксидов (как самостоятельные фазы, как пленки на поверхности других минеральных частиц, в составе органо-минеральных комплексов) являются неотъемлемыми компонентами всех почв, а благодаря маленькому размеру частиц, большой удельной поверхности (100–800 м²/г) и высокому содержанию реакционноспособных поверхностных центров, их сорбционная емкость намного больше, чем кристаллических (гидр)оксидов, что определяет важную роль аморфных (гидр)оксидов в процессе закрепления ТМ.

Изучению влияния комплексонов ряда (поли)аминополикарбоновых кислот на сорбцию ТМ (гидр)оксидами Fe, Al и Mn посвящен ряд работ [8, 17–19, 21, 25, 26, 30]. Однако ввиду их разрозненного характера остаются не до конца выясненными вопросы о влиянии устойчивости и строения комплексонатов ТМ и природы гидроксидного носителя на десорбирующий эффект комплексонов. В связи с этим целью настоящей работы являлось систематическое изучение влияния нескольких

Таблица 2. Некоторые характеристики изучаемых сорбентов

Сорбенты	$S_{уд}$, м ² /г (экспериментальные данные)	pH _{ТНЗ} (литературные данные)	pH ₅₀ сорбции Cu ²⁺ (экспериментальные данные)
Кристаллические			
Гематит α -Fe ₂ O ₃	13 ± 1	7.5–9.5 [19]	5.6 ± 0.1
Гетит α -FeOOH	51 ± 2	7.5–9.5 [19]	5.6 ± 0.1
Оксид алюминия γ -Al ₂ O ₃	36 ± 3	8.1–9.8 [30]	5.7 ± 0.1
Пирролюзит β -MnO ₂	63 ± 3	4.4–5.9 [20]	5.2 ± 0.1
Аморфные (слабоокристаллизованные)			
Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O (Ферригидрит Fe ₂ O ₃ · 2FeOOH · 2.5H ₂ O)	170 ± 6	7.5–8.5 [19]	5.8 ± 0.1
Al ₂ O ₃ · xH ₂ O	112 ± 17	8.2–9.5 [30]	5.1 ± 0.1
MnO ₂ · xH ₂ O (Вернадит δ -MnO ₂)	142 ± 22	1.8–2.2 [32]	<2

(поли)амино(поли)карбоновых кислот (табл. 1) на сорбцию ТМ несколькими синтетическими (гидр)оксидами Fe(III), Al(III), Mn(IV) (табл. 2), моделирующими почвенные минералы. (Гидр)оксиды Fe и Mn являются мощными концентраторами тяжелых металлов [1–4, 10, 16, 29], так что в почвах с низким содержанием гумуса доля ТМ, связанных с этими гидроксидами, может быть очень значительна (10–50% от валового содержания) [9, 13, 24]. В качестве представителей ТМ были выбраны катионы Cu²⁺, образующие в зависимости от условий нормальные, протонированные и гидроксокомплексонаты различного мольного (металл : лиганд) состава (1 : 1, 1 : 2, 2 : 1), устойчивость которых закономерно повышается по мере увеличения дентатности комплексона от 3 (ИДА) до 8 (ДТПА). Строение и устойчивость комплексонатов Cu²⁺ близки к таковым для многих других двухзарядных катионов (Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺) [6], что придает результатам работы более общий характер. Существующие многочисленные источники попадания меди в почву (цветная металлургия, гальваническое производство, использование микроудобрений и осадков сточных вод и пр.) приводят к тому, что при среднем содержании в почве от 2 до 60 мг/кг, в загрязненных почвах содержание меди повышается до 100–2000 мг/кг. Полученные результаты создают хорошую основу для оценки принципиальной возможности ремобилизации/иммобилизации катионов ТМ под действием комплексонов в природных почвенных системах с высоким содержанием оксидов и гидроксидов Al, Fe и Mn.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы коммерчески доступные препараты комплексонов марки х. ч. (табл. 1), растворы которых готовили путем раство-

рения навесок в дистиллированной воде и стандартизировали методом pH-метрического титрования раствором КОН. Исходный раствор Cu²⁺ был приготовлен из препарата Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (ч. д. а.) с последующим комплексонометрическим установлением концентрации по стандартной методике (титрование раствором ЭДТА в аммиачном буферном растворе с индикатором мурексидом).

В качестве сорбентов использовались коммерческие препараты кристаллических оксидов (γ -Al₂O₃, гематит α -Fe₂O₃, пирролюзит β -MnO₂), а также кристаллические (гетит α -FeOOH) и слабоокристаллизованные (аморфные) формы, полученные в результате синтеза (табл. 2).

Синтез гетита (α -FeOOH) проводили по методу [19] путем смешивания 250 см³ 0.1 моль/дм³ раствора Fe(NO₃)₃ и 100 см³ 2 моль/дм³ раствора КОН. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе при температуре 70°C в течение 60 ч, промывали водой до pH ≈ 7, сушили на воздухе и хранили в закрытой емкости при комнатной температуре. Для синтеза гидрогелей Fe(III), Al(III) и Mn(IV) использовали описанные в литературе методы, приводящие к образованию ренгеноаморфных или слабоокристаллизованных частиц. Гидрогель Fe(III) (феррогель, Hydrous Ferric Oxide, ввиду неопределенности состава далее используется условная формула Fe₂O₃ · xH₂O) и Al(III) (алюмогель, Hydrous Aluminium Oxide, условная формула Al₂O₃ · xH₂O) получали по методике, описанной в [12], путем быстрого щелочного гидролиза растворов Fe(NO₃)₃ и Al₂(SO₄)₃. Для этого к раствору этих солей с концентрацией 0.05–0.1 моль/дм³ добавляли 20% раствор NaOH до pH 8.5 и 6.0 соответственно. Полученные препараты феррогеля и алюмогеля легко растворяются под действием реактива Тамма (оксалатный буфер с pH 3.3), то есть удовлетворяют критерию

“аморфности”, используемому в почвоведении при характеристике почвенных (гидр)оксидов Fe и Al. Можно предположить, что феррогель по своим свойствам близок к слабоокристаллизованному ферригидриту ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), для синтеза которого используется такая же методика [19]. Слабоокристаллизованный гидроксид Mn(IV) (Hydrous Manganese Oxide, условная формула $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) был получен методом, часто используемым для синтеза вернадита ($\delta\text{-MnO}_2$) [28]. Для этого 4.1 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворили в 900 см³ дистиллированной воды и добавили 100 см³ раствора, содержащего 2.2 г KMnO_4 и 1.6 г KOH. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе в течение 1 ч при постоянном перемешивании, отстаивали 30 мин. Рентгеноаморфное состояние полученного гидроксида Mn(IV) было подтверждено порошковой рентгенографией на дифрактометре ДРОН-6 (Fe-K α излучение, Mn фильтр). Можно допустить, что свойства полученного гидроксида Mn близки к таковым для вернадита, имеющего плохоупорядоченную псевдослоистую структуру [2, 3, 16, 23].

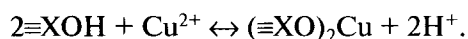
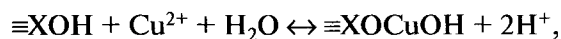
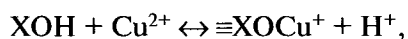
Все полученные гидрогели многократно промывали дистиллированной водой методом декантации (до нейтральной реакции среды и отсутствия в ней анионов соли), доводили дистиллированной водой до необходимого объема и хранили в виде суспензий (концентрация гидрогелей в расчете на Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 составляла 2–4 г/дм³). В сорбционных опытах использовали всегда свежеприготовленные гидрогели (срок хранения в закрытом сосуде при комнатной температуре не превышал двух дней, в течение которых, как это было установлено в ходе контрольных опытов, сорбционные характеристики гидрогелей не изменялись). Определение содержания Fe(III) и Al(III) проводили путем растворения аликвоты гидрогеля в кислоте и последующим комплексометрическим титрованием раствором ЭДТА по общепринятым методикам. Содержание Mn(IV) в гидрогеле определяли путем обратного титрования, основанного на восстановлении Mn(IV) щавелевой кислотой (при нагревании до 80°C в присутствии H_2SO_4) с последующим титрованием ее избытка стандартным раствором KMnO_4 .

Удельная площадь поверхности сорбентов (табл. 2) была определена на основании изотерм низкотемпературной сорбции азота четырехточечным методом БЭТ на приборе Sorbi-M®. При этом следует иметь в виду, что для гидрогелей в ходе пробоподготовки (сушка при комнатной температуре на воздухе и дальнейшее обезвоживание в токе азота при 60°C в течение 3–4 ч) может фактически происходить значительное уменьшение удельной поверхности.

Сорбция катионов Cu^{2+} изучалась в статическом режиме при непрерывном встряхивании в течение 30–60 мин (время установления равновесия/квазиравновесия в системах было определено в ходе предварительных кинетических экспериментов). Необходимую кислотность среды создавали/поддерживали растворами HNO_3 и KOH. Измерение pH растворов проводилось на иономере И-160МИ (рабочий электрод ЭС-10603/7, электрод сравнения ЭСр-10103). Постоянство ионной силы в растворах обеспечивали добавлением фонового электролита (0.1 моль/дм³ KNO_3). Все исследования проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Исходное содержание реагентов в сорбционных экспериментах составляло: 10^{-4} моль/дм³ ($\text{Cu}(\text{II})$ и комплексоны), 1 г/дм³ (сорбенты). Кристаллические оксиды перед проведением сорбции предварительно гидратировались при необходимых значениях pH в течение 15 мин, а в случае аморфных гидроксидов использовались суспензии свежеполученных препаратов. После проведения сорбции (гидр)оксиды отфильтровывали через бумажный фильтр (синяя лента) и измеряли pH равновесного раствора. Остаточную концентрацию Cu^{2+} в растворах после сорбции определяли фотометрическим методом (спектрофотометр СФ-2000) по реакции образования окрашенного соединения с диэтилдитиокарбаматом натрия. Предварительно было установлено, что присутствие в растворе комплексонов (вплоть до 10-кратного избытка) не мешает определению меди. Статистическая обработка результатов параллельных сорбционных опытов показала, что относительная погрешность определения сорбции Cu^{2+} не превышает 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучаемые в качестве сорбентов синтетические кристаллические и аморфные (гидр)оксиды Fe, Al и Mn (табл. 2) моделируют важнейшие природные минеральные фазы-носители, участвующие в закреплении ионов тяжелых металлов и металлоидов (Cr, Cu, Ni, Pb, As, Sb и др.) в почвах. С позиции теории поверхностного комплексобразования (The Surface Complexation Theory) [15, 17, 19, 28–31] сорбция катионов многих d-металлов, включая катионы Cu^{2+} , на поверхности оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов Fe, Al и Mn ($\equiv\text{XOH}$, где X—Fe, Al, Mn) формально описывается гетерогенными реакциями образования внутрисферных поверхностных комплексов по схемам:



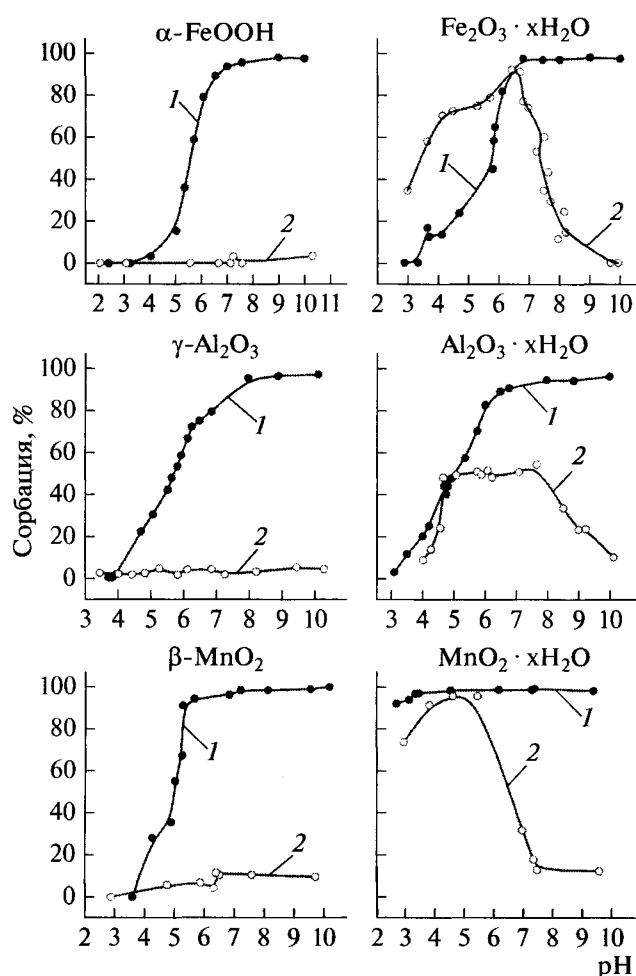
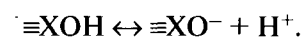
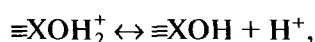


Рис. 1. Зависимость степени сорбции катионов Cu^{2+} различными (гидр)оксидами от кислотности среды: 1 – в отсутствии ЭДТА, 2 – в присутствии ЭДТА. $C_{\text{Cu(II)}} = C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³.

На протекание этих реакций, помимо чисто химической составляющей (энергия химической связи O—Cu), влияет электростатический фактор, связанный с наличием на поверхности переменного заряда вследствие протекания реакций протонирования/депротонирования поверхностных гидроксо-групп:



Точка нулевого заряда поверхности ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$), зависящая от констант указанных протолитических равновесий, для (гидр)оксидов Fe и Al лежит в области слабощелочных значений pH, а для (гидр)оксидов Mn в кислой области (табл. 2).

Изучение влияния кислотности среды на сорбцию Cu^{2+} показывает, что во всех исследованных системах с увеличением pH раствора наблюдается возрастание степени сорбции металла (рис. 1), что

закономерно связано со смещением вышеуказанных сорбционных равновесий. Для характеристики устойчивости сорбированного состояния (при фиксированных значениях концентраций сорбента и сорбата), можно использовать значение pH, соответствующее 50% степени сорбции (pH_{50}) (чем ниже pH_{50} , тем сильнее сорбция). Ряд сорбционной активности изучаемых (гидр)оксидов по отношению к катионам Cu^{2+} , основанный на величине pH_{50} , выглядит следующим образом: $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \gg \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} > \beta\text{-MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \approx \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \approx \alpha\text{-FeOOH} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличению сорбционной способности аморфных (гидр)оксидов (по сравнению с кристаллическими) способствует их значительно более высокая удельная поверхность. Значительно более сильная сорбция Cu^{2+} аморфным (гидр)оксидом Mn связана с низким значением $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ (табл. 2), что обуславливает отрицательный заряд поверхности во всей изучаемой области pH, благоприятствующий связыванию катионов. Кроме того, высокая сорбционная способность плохокристаллизованных (гидр)оксидов Mn (вернадит, бернессит) в отношении различных катионов металлов связана и с наличием в их слоистой/псевдослоистой структуре катионных вакансий [2, 3, 16, 33].

Характер воздействия хелатирующих агентов на сорбционные процессы с участием катионов металлов зависит от устойчивости и строения образующихся в растворе комплексов металлов. В случае, если комплекс металла не сорбируется на поверхности, то процесс комплексообразования в растворе является конкурирующим по отношению к сорбционному, что закономерно приводит к уменьшению сорбции металла (десорбции, ремобилизации металла). Десорбирующее воздействие хелатирующих агентов в этом случае должно увеличиваться с повышением констант устойчивости образующихся в растворе комплексов (табл. 1). Однако, если образующийся в растворе комплекс сорбируется на поверхности, то предвидеть влияние комплексов на сорбцию металлов становится сложнее. При этом возможно 2 механизма образования тройных поверхностных комплексов: 1 – комплексы типа А (поверхность–металл–лиганд (комплексон)) образуются за счет взаимодействия с поверхностью катиона металла, связанного с лигандом: $\equiv\text{XOH} + \text{CuL}^{2-n} \leftrightarrow \equiv\text{XOCuL}^{1-n} + \text{H}^+$; 2 – комплексы типа Б (поверхность–лиганд–металл) формируются в результате связывания с поверхностью лиганда, удерживающего катион металла: $\equiv\text{XOH} + \text{CuL}^{2-n} \leftrightarrow \equiv\text{XLCu}^{3-n} + \text{OH}^-$. Образование поверхностных комплексов типа А возможно в том случае, если лиганд не способен насытить координационную сферу металла, то есть уменьшение дентатности лиганда-комплексона благоприятствует их образованию. Комплексы типа Б,

напротив, образуются, если лиганд имеет свободные от координации с металлом функциональные группы, то есть увеличение дентатности комплексона (табл. 1) повышает вероятность их образования. Поверхностные комплексы типа А образуются лучше при понижении кислотности среды (так же, как сорбция свободных катионов металла), а комплексы типа Б — при повышении (так же, как и сорбция лиганда). Проанализируем полученные результаты по влиянию различных комплексонов на сорбцию катионов Cu^{2+} с этих позиций. В присутствии ЭДТА на всех кристаллических (гидр)оксидах Fe, Al и Mn наблюдается значительное уменьшение степени сорбции Cu^{2+} (до уровня 5–10%) в широком диапазоне pH ($4 < \text{pH} < 10$ (рис. 1 и 2)). Это связано с образованием в растворе устойчивого среднего комплексоната CuEdta^{2-} , в котором координационная сфера Cu^{2+} полностью насыщена (координационное число Cu^{2+} совпадает с дентатностью ЭДТА (6)), а сам комплексон не имеет свободных функциональных групп для образования связей с поверхностью сорбента, в результате чего становится невозможной внутрисферная сорбция комплексоната ни по одному из механизмов. В случае аморфных/слабоокристаллизованных (гидр)оксидов Fe, Al и Mn подавление сорбции Cu^{2+} под действием ЭДТА значительно меньше и наблюдается преимущественно в щелочной области pH (рис. 1, 2). В кислой среде ($\text{pH} < 5$) на аморфном (гидр)оксиде Fe под действием ЭДТА наблюдается даже увеличение сорбции Cu^{2+} (иммобилизация металла). Причиной более слабого десорбирующего воздействия ЭДТА на аморфных сорбентах является хорошая сорбция на них самого комплексона (особенно в кислой среде), что делает возможным в присутствии катионов металлов образование поверхностных комплексов типа Б. В тройных комплексах (поверхность–лиганд–металл) молекула ЭДТА выполняет роль “мостикового” лиганда, связываясь одновременно с катионами Cu^{2+} и Fe^{3+} на поверхности, при этом в образовании связи с поверхностью принимает участие свободная $-\text{COOH}$ группа, получившаяся в результате размыкания глицинатного цикла комплексоната (рис. 3). Образование поверхностных комплексов типа Б наблюдалось ранее в различных системах катион металла–лиганд (включая комплексоны) с участием в качестве сорбентов синтетических (гидр)оксидов Fe, Al, а также почвы [11, 18, 24].

При переходе к более низкодентатным, чем ЭДТА, комплексонам наблюдается уменьшение ремобилизующей способности комплексонов ($\text{ЭДТА} \gg \text{НТА} > \text{ИДА}$) на катионы Cu^{2+} , прежде всего вследствие уменьшения устойчивости образующихся в растворе комплексонатов (рис. 2). Другой причиной может быть координационная

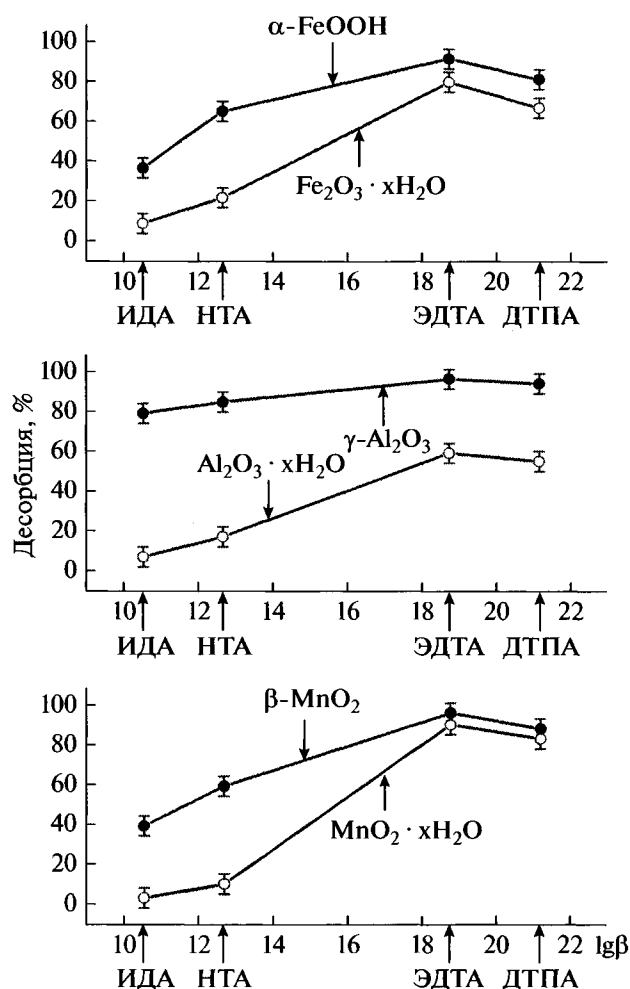


Рис. 2. Зависимость степени десорбции Cu^{2+} с поверхности (гидр)оксидов от устойчивости образующегося в растворе среднего комплексоната CuL^{2-n} . $\text{C}_{\text{Cu(II)}} = \text{C}_{\text{ЭДТА}} = 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{C}_{\text{сорбент}} = 1$ г/дм³, $\text{pH } 8.0 \pm 0.3$.

ненасыщенность катиона Cu^{2+} в комплексах с низкодентатными лигандами, что обуславливает возможность внутрисферной сорбции комплексонатов с образованием тройных поверхностных комплексов типа А (рис. 3). В присутствии ДТПА, наиболее высокодентатного комплексона (табл. 1), степень десорбции Cu^{2+} с поверхности всех (гидр)оксидов немного снижается (по сравнению с ЭДТА), несмотря на более высокую устойчивость образующегося в растворе среднего комплексоната ДТПА (рис. 2). Вероятно, это связано с большей способностью ДТПА к образованию поверхностных комплексов типа Б за счет того, что дентатность ДТПА (8) превышает координационное число Cu^{2+} , что позволяет незадействованным в координации группам ДТПА связываться с поверхностью. В поверхностном комплексе с участием ДТПА как “мо-

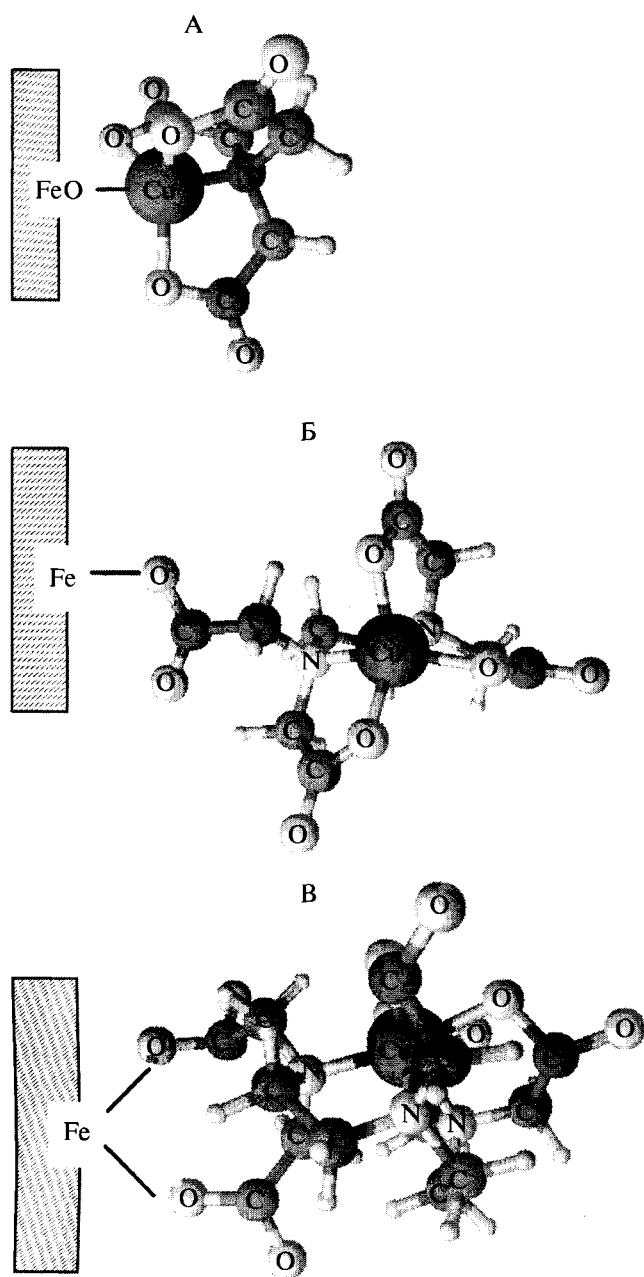


Рис. 3. Предполагаемое строение поверхностных комплексов: А – комплекс типа А: Cu^{2+} – НТА-сорбент; Б – комплекс типа Б: Cu^{2+} – ЭДТА-сорбент; В – комплекс типа Б: Cu^{2+} – ДТПА-сорбент.

стикового” лиганда происходит более равномерная координация катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} , когда каждому катиону соответствует своя половина молекулы комплексона (рис. 3), подобно тому, как это имеет место в биядерных комплексах ДТПА в растворах [6]. Таким образом, если повышение устойчивости комплексоната сопровождается увеличением его сорбционной способности, десорбирующее воздей-

ствие комплексона на металл может быть ослаблено.

Сопоставление воздействия комплексонов на катионы Cu^{2+} , сорбционно-связанных с различными (гидр)оксидами (рис. 1 и 2), позволяет заключить, что в ряду кристаллических оксидов десорбирующая эффективность всех комплексонов немного выше в случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, по сравнению с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\beta\text{-MnO}_2$. В случае аморфных (слабоокристаллизованных) форм (гидр)оксидов десорбция Cu^{2+} под действием комплексонов, и, в особенности, низкодентатных (ИДА, НТА), ухудшается как вследствие более сильной сорбции катионов металла аморфными сорбентами, так и возможностью образования тройных поверхностных комплексов типа Б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что в почвенных системах, содержащих различные оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Mn}(\text{IV})$, под действием комплексонов ряда (поли)аминополикарбоксилатов становится возможной (ре)мобилизация Cu^{2+} (и других ТМ, обладающих сходными сорбционными и комплексообразующими свойствами, – Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}), что связано с образованием в растворе устойчивых слабосорбирующихся комплексонатов металлов. Ремобилизирующее воздействие комплексонов усиливается в ряду ЭДТА > ДТПА > НТА > ИДА. Особенно легко десорбируются катионы металлов, связанные с кристаллическими (гидр)оксидами Al и Fe и Mn , а случае аморфных форм этих (гидр)оксидов десорбция ТМ под действием комплексонов ухудшается особенно сильно для низкодентатных комплексонов (НТА, ИДА). Повышение мобильности и биодоступности ТМ в условиях нейтральной и слабощелочной реакции среды, вызванное высокодентатными комплексонами, намного значительнее, чем действие органических лигандов природного происхождения (уксусная, щавелевая, лимонная, винная кислоты, глицин и др.). Вызываемый комплексонами переход ТМ из связанного состояния в более опасное – подвижное увеличивает риск загрязнения ТМ почвенно-грунтовых и поверхностных вод. Было также установлено, что в определенных условиях (аморфные сорбенты, кислая среда) высокодентатные полиаминополикарбоксилаты способны оказывать на сорбцию ТМ противоположный эффект – стабилизировать их сорбированное состояние. Однако иммобилизирующее воздействие комплексонов намного ниже, чем традиционных закрепляющих ТМ мелиорантов (известковые материалы, фосфаты, органические вещества и пр.). Таким образом, попадание в окружающую среду комплексо-

нов, и в особенности ЭДТА и ДТПА, которые практически не подвергаются биоразложению (в отличие от НТА и ИДА) и способны наиболее эффективно десорбировать ТМ с поверхности природных седиментов, включая почву, является фактором экологического риска. Для уменьшения негативного воздействия этих комплексонов на водно-почвенные системы необходима разработка новых технологий очистки сточных вод (например, с применением специализированных ЭДТА/ДТПА-разрушающих микроорганизмов), а также замена этих традиционных (поли)аминополикарбоксилатов на новые биоразлагаемые “зеленые” комплексоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н.* Гидроксиды железа в почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 11. С. 1341–1352.
2. *Водяницкий Ю.Н.* Минералогия и геохимия марганца (обзор литературы) // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1256–11265.
3. *Водяницкий Ю.Н.* Оксиды марганца в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005. 95 с.
4. *Водяницкий Ю.Н.* Соединения железа и их роль в охране почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2010. 155 с.
5. *Дидик М.В., Кропачева Т.Н., Леконцева А.А., Антонова А.С., Рабинович Ю.В., Корнев В.И.* Применение комплексонов для рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами // Экология и промышленность России. 2014. № 10. С. 12–17.
6. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
7. *Копчик Г.Н.* Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 851–868. doi 10.7868/S0032180X14070077
8. *Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И.* Моделирование сорбции катионов тяжелых металлов гидроксидными в присутствии ЭДТА // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 360–368.
9. *Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г.* Состав соединений тяжелых металлов в почвах. Ростов-на-Дону: Эверест, 2009. 208 с.
10. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.
11. *Переломов Л.В., Пинский Д.Л., Виоланте А.* Влияние органических кислот на адсорбцию меди, свинца и цинка гетитом // Почвоведение. 2011. № 1. С. 26–33.
12. *Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Залкинд О.А., Кузьмич Л.Ф.* Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа(III) // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 311–316.
13. *Плеханова И.О., Бамбушева В.А.* Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в почвах и их сравнительная оценка // Почвоведение. 2010. № 9. С. 1081–1088.
14. *Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И.* Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы сорбции. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. 155 с.
15. *Соколова Т.А., Трофимов С.Я.* Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учеб. пособие по некот. главам химии почв. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.
16. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.* Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
17. *Apak R.* Adsorption of Heavy Metal Ions on Soil Surfaces and Similar Substances: Theoretical Aspects in Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. P. Somasundaran. Taylor and Francis Group. 2006. V. 1. P. 484–509. doi 10.1081/E-ESCS-12002803910.1081/E-ESCS-120028039
18. *Burnett M.G., Hardacre C., Mallon J.M., Mawhinney H.J., Ormerod R.M.* The enhanced adsorption of cadmium on hydrous aluminium(III) hydroxide by ethylenediaminetetraacetate // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 1273–1279. doi 10.1039/A909612D
19. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH, 2003. 664 p.
20. *Cristiano E., Hu Y.-J., Siegfried M., Kaplan D., Nitsche H.* A comparison of point of zero charge measurement methodology // Clays Clay Miner. 2011. V. 59. № 2. P. 107–115. doi 10.1346/CCMN.2011.0590201
21. *Girvin D.C., Gassman P.L., Bolton H. Jr.* Adsorption of Nitrilotriacetate (NTA), Co and CoNTA by Gibbsite // Clays Clay Miner. 1996. V. 44. № 6. P. 757–768. doi 10.1346/CCMN.1996.0440606
22. *Knepper T.P.* Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. № 10. P. 708–724. doi 10.1016/S0165-9936(03)01008-2
23. *Leštan D., Luo Chun-ling, Li Xiang-dong.* The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review // Environ. Pollut. 2008. V. 153. № 1. P. 3–13. doi 10.1016/j.envpol.2007.11.015
24. *McLean J.E., Bledsoe B.E.* Behavior of Metals in Soils // EPA Ground Water Issue. (EPA/540/S-92/018). 1992. P. 1–25.
25. *Nowack B., Sigg L.* Adsorption of EDTA and metal-EDTA Complexes onto Goethite // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 177. P. 106–121. doi 10.1006/jcis.1996.0011
26. *Nowack B., Lutzenkirchen J., Behra P., Sigg L.* Modeling the Adsorption of Metal-EDTA Complexes onto Oxides // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 7. P. 2397–2405. doi 10.1021/es9508939
27. *Oviedo C., Rodríguez J.* EDTA: The Chelating Agent Under Environmental Scrutiny // Quim. Nova. 2003. V. 26. № 6. P. 901–905.

28. Pretorius P.J., Linder P.W. The adsorption characteristics of δ -manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} // *Applied Geochemistry*. 2001. V. 16. № 9–10. P. 1067–1082. doi 10.1016/S0883-2927(01)00011-7
29. Sparks D.L. *Environmental Soil Chemistry*. Acad. Press, 2003. 352 p.
30. The Environmental Chemistry of Aluminum / Ed. G. Sposito. CRC Press, 1996. 480 p.
31. Tonkin J.W., Balistreri L.S., Murray J.W. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model // *Appl. Geochem.* 2004. V. 19. № 1. P. 29–53. doi 10.1016/S0883-2927(03)00115-X
32. Tripathy S.S., Kanungo S.B., Mishra S.K. The Electrical Double Layer at Hydrous Manganese Dioxide / Electrolyte Interface // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 241. № 1. P. 112–119. doi 10.1006/jcis.2001.7722
33. Villalobos M., Bargar J., Sposito G. Trace Metal Retention on Biogenic Manganese Oxide Nanoparticles // *Elements*. 2005. V. 1. № 4. P. 223–226. doi 10.2113/gselements.1.4.223
34. www.nist.gov/srd/nist46.cfm (NIST Standard Reference Database 46. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Version 8.0).
35. www.acadsoft.co.uk (Academic Software. IUPAC Stability Constants Database (SC-Database, data version 4.74)).